

# ДАННЫЕ К ИЗУЧЕНИЮ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ГАЗХРОМАТОГРАФИИ

И. ГААЛ и Л. ИРИЦ

Институт неорганической и аналитической химии  
университета имени Аттилы Йожефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 14-ого декабря, 1965 г.)

1. Авторами определены значения теоретических тарелок в стационарных фазах различной полярности. Установлено, что число теоретических тарелок увеличивается в порядке: диоктилфталат, парафиновое масло, гликоль этилена, силиконовая смазка и трикрезилфосфат.

2. Хроматограммы полученные в 5 различных стационарных жидкостях показали что лучшее разделение указывается у изучаемых хлорированных углеводородов при силиконовой смазке.

3. Различные относительные объёмы ретенции в жидкой фазе сравнивались — это имеет значение в качественном анализе.

4. Изучалось изменение относительных объёмов ретенции с точкой кипения и определялась зависимость от температуры.

## I. Введение

При изучении кинетики термических реакций между этиленом и хлором (1) было необходимо осуществить точный качественный и количественный анализ конечных продуктов.

После вышеупомянутой реакции продукты находятся в реакционном сосуде в виде газов и жидкостей. Так как газхроматография является самым выгодным аналитическим методом для изучения таких систем, её выбрали для качественного и количественного анализа продуктов. Г. Ф. Гаррисон (2) в своей работе описывает объём ретенции нескольких хлорированных углеводородов в отношении к тетрахлометану. Он выбрал двух полярных и двух неполярных веществ в качестве стационарной жидкости. Первыми были динонилфталат и трикрезилфосфат а другим парафиновое масло и силиконовая смазка. Измерения выполнялись при температурах 35°C и 75°C.

Кайлеманс и Квантес (3) изучали загрязнение 1,2-дихлорэтана газхроматографическим путем, разделив фракции с высокой и низкой точками кипения на отдельных колонках и при различных температурах. Наши опыты выполнялись при одной и той же температуре и таким образом измерения стали проще. В настоящей статье приведены некоторые данные к вышеупомянутым работам.

## II. Техника и метод опытов

В соответствии с составом ожидаемого продукта реакции между этиленом и хлором, синтетические соединения приготовились из Шухарт реагентов аналитической чистоты. Измерения выполнялись газхроматографом изготовлен-

ным нами. Детектором служили ячейки измерения теплопроводности в стеклянной рубашке. В ячейке измерителем были нитя нажала 17 сопротивления. Измерительные ячейки включились в мостик Уитсона и сопряжение между двумя углами мостика регистрировалось компенсографом с конечным отбросом 2 м V.

Колонки изготовились из разотерного стекла с 5 мм внутренним диаметром. Стационарную жидкость наносили на „firebrick” с размером частиц 200—400. Жидкость составляла 15% количества носителя. Введение пробы было через резиновые колпачки шприцем Гамильтона.

Скорость газа-носителя измерялась пузырьковым измерителем носеле колонки. Сосуд с колонками держали при постоянной температуре ультра-термостатом Геплера.

### III. Обсуждение результатов

Чтобы охарактеризовать эффективность колонки сравнивались, числа теоретических тарелок которые получаются в различных стационарных жидкостях. С этой целью избрали пять таких жидкостей:

гликоль этилена,  
диоктилфталат,  
парафиновое масло,  
трикрезилфосфат,  
силиконовую смазку.

Зависимость теоретических тарелок от полярности стационарной фазы изучалась в пробе хлороформа. Число теоретических тарелок получили формулой: [4]

$$n = 16 \left( \frac{OB}{FG} \right)^2$$

Результаты приведены в Таблице I. Здесь даются значения числа теоретических тарелок ( $n$ ), теоретическая тарелка приходящаяся на 1 м длины колонки ( $n^+$ ) а также длины колонки эквивалентной одной теоретической тарелке. (НЕТР).

Таблица I  
Значения теоретических тарелок в порядке увеличения полярности стационарной фазы

	n	n <sup>+</sup>	НЕТР
диоктилфталат .....	125	63	16
парафиновое масло .....	130	65	15
гликоль этилена .....	164	82	12
силиконовая смазка .....	232	62	16
трикрезилфосфат .....	240	120	8

Хроматограммы полученные в различных стационарных жидкостях приведены на Рис. I. Хроматограммы получились такими искусственно изготовленными смесями жидкостей где пики легко сравниваются.

Рис. 1а. 1. воздух 2. 1,1,1-трихлорэтан + тетрахлорметан 3. хлороформ 4. 1,2-дихлорэтан 5. 1,1,2-трихлорэтан  
15% гликоль этилена на „файебрик”  
(200—400), 80°C

Рис. 1б. 1. воздух 2. этилхлорид 3. 1,1,1-трихлорэтан + тетрахлорметан 4. хлороформ 5. 1,2-дихлорэтан 6. трихлорэтилен  
15% диоктилфталата на „файебрик”  
(200—400) 80°C

Рис. 1с. 1. воздух 2. этилхлорид 3. хлороформ 4. 1,2-дихлорэтан 5. 1,1,1-трихлорэтан 6. тетрахлорметан 7. трихлорэтилен 8. 1,1,2-трихлорэтан  
15% парафинового масла на „файебрик”  
(200—400) 80°C

Рис. 1д. 1. воздух 2. этилхлорид 3. 1,1,1-трихлорэтан + тетрахлорметан 4. хлороформ 5. трихлорэтилен + 1,2-дихлорэтан 6. 1,1,2-трихлорэтан  
15% трикрезилфосфата на „файебрик”  
(200—400) 80°C

Рис. 1е. 1. винилхлорид 2. этилхлорид 3. транс-1,2-дихлорэтилен 4. хлороформ + цис-1,2-дихлорэтилен 5. 1,1,1-трихлорэтан 6. 1,2-дихлорэтан + тетрахлорметан 7. трихлорэтилен 8. 1,1,2-трихлорэтан 9. перхлорэтилен 10. симметричный тетрахлорэтан 11. пентахлорэтан  
15% силиконовой смазки на „файебрик”  
(200—400), 80°C

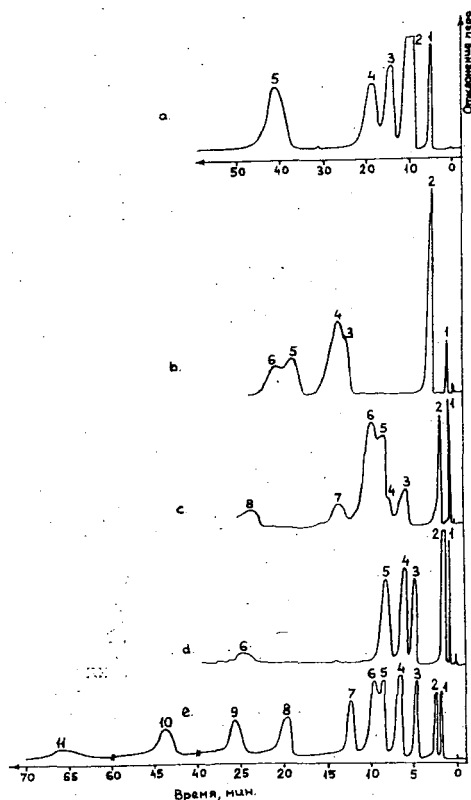


Таблица II

Объёмы ретенции относящиеся к тетрахлорметану в различных стационарных фазах

		парафиновое масло	трикрезил- фосфат	диоктилф- талат	гликоль этилена	силиконовая смазка
1	винилхлорид	—	—	—	—	0,19
2	этилхлорид	0,17	0,25	0,29	0,64	0,25
3	транс 1,2-дихлорэтилен	—	—	—	—	0,48
4	хлороформ	0,58	1,25	1,05	1,45	0,68
5	цис-1, 2-дихлорэтилен	—	—	—	—	0,68
6	1, 1,1-трихлорэтан	0,78	1,00	1,00	1,00	0,89
7	тетрахлорметан	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
8	1,2-дихлорэтан	0,83	1,65	1,05	1,95	1,00
9	трихлорэтилен	1,26	1,65	1,72	1,22	1,28
10	1, 1,2-трихлорэтан	2,24	5,32	4,83	4,55	2,04
11	перхлорэтилен	—	—	—	—	2,68
12	сим. тетрахлорэтан	—	—	—	—	4,58
13	пентахлорэтан	—	—	—	—	6,83

На приведенных хроматограммах хорошо видно что наилучшее разделение получается в стационарной фазе силиконовой смазки. Сравнительные объёмы ретенции относящиеся тетрахлорметану полученному на различных колонках приведены в Таблице II.

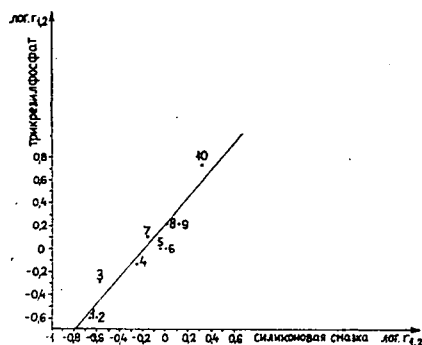


Рис. 2. Логарифмы относительных объёмов ретенции в стационарной фазе силиконовой смазки изображая напротив тех же трикрезилфосфата 1. 1,1-дихлорэтилен 2. этилхлорид 3. транс-1,2-дихлорэтилен 4. 1,1-дихлорэтан 5. 1,1,1-трихлорэтан 6. тетрахлорметан 7. хлороформ 8. 1,2-дихлорэтан 9. трихлорэтилен 10. 1,1,2-трихлорэтан

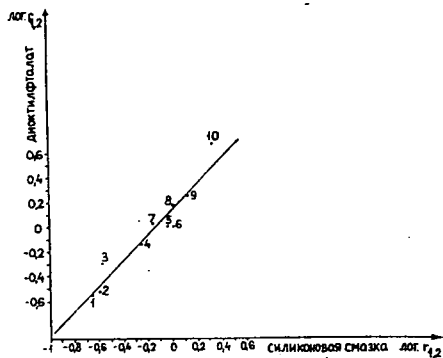


Рис. 3. Логарифмы относительных объёмов ретенции в стационарной фазе силиконовой смазки изображая напротив тех же диоктилфталата 1. 1,1-дихлорэтилен 2. этилхлорид 3. транс-1,2-дихлорэтилен 4. 1,1-дихлорэтан 5. 1,1,1-трихлорэтан 6. тетрахлорметан 7. хлороформ 8. 1,2-дихлорэтан 9. трихлорэтилен 10. 1,1,2-трихлорэтан

Графически изображая логарифмы объёмов ретенции (относящиеся тетрахлорметану) определенные на колонке с полярной и неполярной разделительной жидкостью — подобно как у других рядов гомрлогов — получается одна прямая. Это и появляется в группе хлорированных углеводородов. В Рисунках 1 и 2 изображаются относительные объёмы ретенции измерены на колонке покрытой силиконовой смазкой напротив таких же значений полученных в разделительной жидкости диоктилфталата (Лог = лог изображение).

Эти данные пополнились значениями полученными Г. Ф. Гаррисоном [2] (на Рис. 2—3. точки 1,3,4). Как это видно из рисунков, значения размещаются на одной прямой в пределах ошибок опытов независимо от числа атомов угла, атомов хлора и насыщенности молекулы. При обеих прямых значение касателя угла наклона примерно один.

Изображая логарифмы относительных объёмов ретенции полученных в стационарной фазе силиконовой смазки в зависимости от точки кипения получается прямая (Рис. 4.).

Объёмы ретенции уменьшаются повышением температуры колонок. Влияние температуры на объёмы ретенции было изучено при некоторых хлорированных углеводородах. Рис. 5 изображает логарифмы специфических объёмов ретенции этилхлорида-тетрахлорметана и I, I, I-трихлорэтана в зависимости от реципрока температуры. Таким образом получается удовлетворительная прямая.

Специфичный объём ретенции вычислялся из следующего уравнения:

$$V_g = t_r F_c \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{P_i}{P}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P}\right)^3 - 1} \frac{1}{W} \frac{273}{T}$$

где  $t_r$  — редуцированное время ретенции в мин.,  $F_c$  — скоростный объём газаносителя,  $P_i$  — давление вступающего и выступающего газа,  $P$  — количество

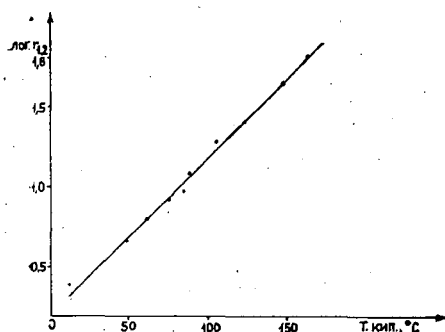


Рис. 4. Логарифмы относительных объёмов ретенции в стационарной фазе силиконовой смазки в зависимости от точки кипения

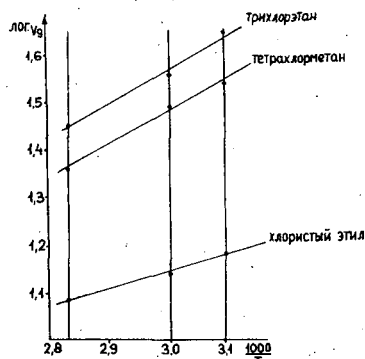


Рис. 5. Логарифмы специфичных объёмов ретенции этилхлорида, тетрахлорметана и 1,1,1-трихлорэтана в зависимости от температуры

стационарной жидкости в колонке в граммах и  $T = 237 + t$  где  $t$  — температура газа измерена в измерителе потока газа. Измерения выполнялись при температурах 50, 60 и 80°C,  $P_i = 267$  мм рт.,  $P = 758$  мм рт.:  $F_c = 50 \frac{\text{мл}}{\text{мин}}$ ;  $W = 8,89$  г,  $T = 296$  К°. Время ретенции и специфичные объёмы ретенции приведены Таблице III.

Таблица III

Время ретенции и специфичный объём ретенции этилхлорида, тетрахлорметана в силиконовой смазке (15%) при 50, 60 и 80°C

C°	этилхлорид			тетрахлорметан			1,1,1-трихлорэтан		
	$t_r$	$v_g$	$\log v_g$	$t_r$	$v_g$	$\log v_g$	$t_r$	$v_g$	$\log v_g$
50	5,8	15,31	1,184	13,1	34,58	1,539	16,9	44,62	1,649
60	5,2	13,73	1,138	12,0	31,68	1,492	13,6	35,9	1,555
80	4,6	12,14	1,084	8,7	22,97	1,351	10,7	28,25	1,451

Таблица IV

Константы уравнения описывающего зависимость от температуры специфического объёма ретенции 1,1,1-трихлорэтана, тетрахлорметана и этилхлорида.

Вещества	A	B
1, 1,1-трихлорэтан .....	-0,39	650
тетрахлорметан .....	-0,49	650
этилхлорид .....	0,14	340

Зависимость специфических объёмов ретенции веществ в Рис. 5 от температуры получается из уравнения

$$\log V_g = A + \frac{B}{T}$$

A и B — константы.

где  $V_g$  — специфический объем ретенции в мм, T — температура колонки в K°.

Численные значения констант приведены в Таблице IV.

\* \* \*

Авторы выражают благодарность академику Золтану Сабо за обеспечение возможности провести опыты в Институте неорганической химии, профессору Л. Чани, доценту П. Хун и доктору Т. Берцеш за дискуссии.

#### DATA ON THE GAS CHROMATOGRAPHY OF CHLORINATED HYDROCARBONS

By I. Gaál and L. Iritz

1. The value of the theoretical plate numbers has been estimated in stationary phases of different polarity. It was established that the number increases in the following order: dioctyl-phthalate; paraffin oil; ethylene glycol; silicon grease; tricresyl phosphate.

2. Chromatograms of the five different stationary phases showed that the best separation as related to the studied chlorinated hydrocarbons was given by the silicon grease.

3. The relative retention volumes obtained in different liquid phases were compared. This is important for the qualitative analysis.

4. Changes in the relative retention volumes with the boiling point were investigated and the dependence on temperature determined.

#### Литература

- [1] Хун, П. неопубликованные результаты
- [2] Harrison G. F., Desty D. H.: Vapour Phase Chromatography (Butterworth Sci., Publ. London, 1957) p. 332.
- [3] Keulemans A. I., Kwantes A. Proc. 4 th World Petrol. Congr. Rome, 1955, Section VB, Paper 4.
- [4] Ambrose D.: Gas Chromatography (George Newnes, London).